

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-129230

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/58		H 0 1 M	4/58
	4/02			4/02
	10/40			10/40
				C
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平7-282773

(22) 出願日 平成7年(1995)10月31日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

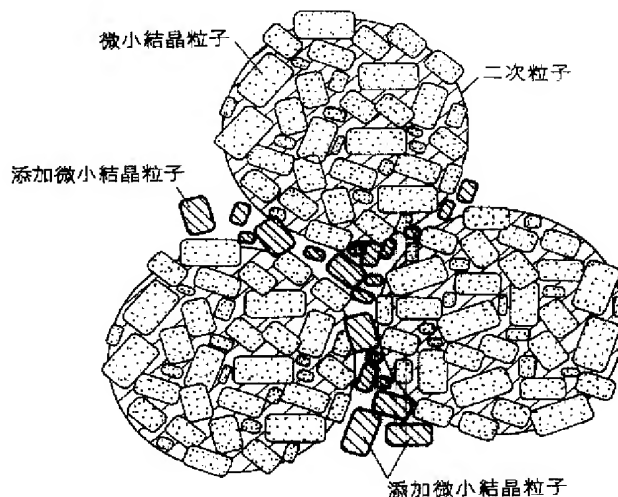
(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池および正極活物質の製造法

(57) 【要約】

【課題】 高容量でサイクル特性が優れた非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1 > x \geq 0.5$) を用い、この活物質の微小結晶粒子とこれらが集合した二次粒子の粒径、粒子形状を規定し、これらを混合状態で用いた正極板を用いるものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極板と、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1 > x \geq 0.5$) を正極活物質とする正極板と、前記負極板と正極板との間にセパレータを介してなる非水電解液電池において、前記正極活物質はSEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小結晶粒子と、前記微小結晶粒子が多数集合して定方向径(Feret diameter)が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子との混合物からなる非水電解液電池。

【請求項2】 二次粒子は、形状が球状、もしくは楕円球状である請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 微小結晶粒子の二次粒子に対する混合比率が重量比で5～50%の範囲である請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項4】 微小結晶粒子は、二次粒子を粉砕したものである請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 正極活物質 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1 > x \geq 0.5$) の製造法であって、SEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の微小結晶粒子が多数集合した二次粒子であり、この二次粒子の定方向径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1 > x \geq 0.5$) を、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムと混合し、この混合物を熱処理して正極活物質を得る非水電解液電池用正極活物質の製造法。

【請求項6】 二次粒子は、形状が球状、もしくは楕円球状である請求項5記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法。

【請求項7】 正極活物質 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1 > x \geq 0.5$) の製造法であって、 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1 > x \geq 0.5$) で表され、SEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の微小結晶粒子が多数集合した定方向径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子の一部を前記微小結晶粒子まで粉砕し、この粉砕物を未粉砕状態の前記二次粒子と混合した後、炭酸リチウムあるいは水酸化リチウムと混合し、これらの混合物を熱処理して正極活物質を得る非水電解液電池用正極活物質の製造法。

【請求項8】 二次粒子の粉砕物の、二次粒子の未粉砕物に対する混合比率が重量比で5～50%の範囲である請求項7記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池

池およびその正極活物質の製造法に関するものであり、特にその電池特性改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するにしたい、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。

【0003】また、近年は携帯電話用の電源として注目されており、急速な市場の拡大と共に、通話時間の長期化、サイクル寿命の改善への要望は非常に大きいものとなっている。

【0004】このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合遷移金属酸化物例えば LiCoO_2 (例えば特開昭63-59507公報)や、さらに高容量を目指した LiNiO_2 (例えば米国特許第4302518号)、複数の金属元素とリチウムの複合酸化物 (例えば $\text{Li}_y\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$:特開昭63-299056号公報、 $\text{Li}_x\text{MyNzO}_2$ (但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、V、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種) :特開平43-267053号公報) を正極活物質に使い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0005】また、正極活物質の物性についても、例えば平均粒径 (特開平1-304664号公報、特開平6-243897号公報、特開平6-290783号公報、特開平7-114942号公報) や形状 (特開平6-267539号公報、特開平7-37576号公報) についての改善法が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまで報告されている LiNiO_2 を正極活物質に用いた非水電解液二次電池では、充放電サイクルを繰り返す事により、その電池放電容量が徐々に減少するサイクル劣化の問題が明かとなった。

【0007】本発明者らが、十分検討を重ねた結果、このような特性劣化は以下のことが原因であることが解った。

【0008】サイクル劣化した電池を分解し、極板のX線分析を行った結果、充放電サイクルを繰り返した正極板では、正極活物質の結晶構造が著しく変化していることが判明した。

【0009】 LiNiO_2 は電池の充放電にともない、その格子定数が変化する事が報告されており、(S.Yamada, M.Fujiwara and M.Kanda, J. Power Source, 54, 209(1995)) a軸、c軸共に膨張収縮が大きい事が知られている。

【0010】このように充放電サイクルを繰り返す事によって活物質が膨張、収縮し、結晶構造のアモルファス化や、粒子の微細化、活物質の極板からの脱落が生じ、充放電に関与できる活物質量が減少した事が原因である事が明かとなった。

【0011】このような課題に対し、Niの一部を他の金属に置換したリチウム含有複合金属酸化物であれば、結晶構造の変化が緩和され、良好なサイクル特性を示した。

【0012】しかし、このようにNiの一部を他の金属元素に置換した活物質は、サイクル特性が向上する一方、放電容量が小さくなると共に、放電電圧が低くなり、特に大電流を流す高率放電時に放電容量が著しく低下する問題があった。

【0013】また、高率放電特性を向上させるために活物質の微粒子化を検討したところ、電池極板への充填性が著しく低下し、電池容量そのものが低下してしまう問題があった。

【0014】本発明の目的は、上記した従来の正極に関する問題点の解決を図るものであり、より良い正極活物質を提供し、且つ、特定の正極活物質の粒径、粒子形状、充填方法を用いる事によって、充放電特性の優れた非水電解液二次電池を提供する事である。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、我々は LiNiO_2 のNiの一部を他の金属元素で置換すると共に、正極活物質の粒子の大きさ、形状、極板構成時の活物質の充填方法について更に鋭意検討を行った。この結果、これらの因子を制御する事により、高容量で、且つサイクル特性、高率放電特性の良好な電池を実現するに至ったものである。

【0016】具体的に本発明は、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1 > x \geq 0.5$)を正極活物質とすると共に、該正極活物質はSEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子と、微小結晶粒子が多数集合してなる定方向径(Feret diameter)が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子を混合した物を正極活物質として用いる物である。

【0017】二次粒子は球状、もしくは楕円球状であることが望ましく、また、混合する微小結晶粒子の混合比率は重量比で5～50%の範囲であることが望ましい。

【0018】このような球状の活物質は、原料としてSEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の微小結晶粒が多数集合した定方向径が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にある $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1 > x \geq 0.5$)と、リチウム塩(炭酸リチウムもしくは水酸化リチウムのいずれか)を混合し、この混合物を熱処理する事によって得ることができる。

【0019】また、混合する微小結晶粒子は、合成した正極活物質 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1 > x \geq 0.5$)を粉砕するか、もしくは予め粉砕した原料 $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}(\text{OH})_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1 > x \geq 0.5$)を二次粒子と混合した後、リチウム塩(炭酸リチウムもしくは水酸化リチウムのいずれか)と混合し、この混合物を熱処理する事によっても得ることができる。

【0020】なお、粒子径の測定法として、SEM観察における定方向径(Feret diameter)を採用しており、これはSEM写真において様々な方向を向いた粒子の径をある一定方向から読みとり、平均した物である。(参考文献：粉体工学の基礎 p.285 (日刊工業新聞社編))

【0021】

【発明の実施の形態】本発明による正極活物質を用いた場合、SEM観察における定方向径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ と非常に小さい微小な結晶粒子が一次粒子である正極活物質を用いることによって正極活物質粒子と電解液との接触面積を大きくし、高率放電時の分極の増大の原因であったLiイオンの界面濃度の減少を改善すると共に、二次粒子と微小結晶粒子を混合することによって、二次粒子間に生じる空間部分に微小結晶粒子が充填され、粒子間の電氣的導性を向上させると共に、極板における活物質の充填性を著しく向上することが可能となったものである。

【0022】本発明における正極活物質の概念図を図1に示した。本発明の方法を用いれば、例えばレーザー粒度分布計を用いて本発明の正極活物質を測定すると、粒度分布は2つのピークを持つことがわかる。

【0023】言うまでもなく、この2つのピークの粒径の大きい側の粒子は、二次粒子の粒径であり、粒径の小さい側のピークは添加された微細な結晶粒子の粒径である。

【0024】このような効果は、例えば特開平6-267539号公報や特開平1-304664号公報、特開平6-243897号公報、特開平7-37576号公報のように単に活物質の形状や、粒径を限定するだけでは得られない。

【0025】

【実施例1】以下、本発明の実施例を図面を参照にしながら説明する。

【0026】図2に本実施例1で用いた円筒系電池の縦断面図を示す。図2において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極板5からは正極アルミリード5aが引き出

5

されて封口板2に接続され、負極板6からは負極ニッケルリード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0027】以下、負極板6、電解液等について詳しく説明する。負極板6は、コークスを加熱処理した炭素粉100重量部に、スチレンブタジエンゴム系結着剤を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.015mmの銅箔の表面に塗着し、乾燥後厚み0.2mm、幅37mm、長さ300mmの負極板を作成した。

【0028】以下、正極活物質の合成法について詳しく説明する。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、水酸化ナトリウム溶液を用い、硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液を一定流量で容器内に導入し、十分攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液を添加した。

【0029】水酸化ナトリウムの添加量を変化させることによって種々の粒径を持つニッケルコバルト複合水酸化物が得られた。

【0030】生成した沈澱物を、水洗、乾燥し種々の粒径を持つニッケルコバルト複合水酸化物を得た。

【0031】得られたニッケルコバルト複合水酸化物の化学組成は、すべて $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ であった。

【0032】本実施例の方法で作成したニッケルコバルト複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、0.1~2 μm の範囲にある微小な結晶粒子（一次粒子）が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径はそれぞれ0.5、2.0、5.0、10、20、30 μm であった。

【0033】得られたニッケルコバルト複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において700℃で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0034】得られたリチウム複合ニッケルコバルト

6

酸化物のSEM写真を図3に示す。合成されたりチウム複合ニッケルコバルト酸化物は、SEM観察における定方向径が0.1~2 μm の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ0.51、2.53、5.04、10.1、20.7、30.5 μm の球状の二次粒子として得られ、原料であるニッケルコバルト複合水酸化物の形状をほぼ維持しており、合成時にリチウムがニッケルコバルト複合水酸化物の形状を変えることなく内部に拡散し、反応が進行している事が確認できた。

【0035】以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケルコバルト酸化物それぞれを重量比率で0、5、20、50、70、100%分だけ抽出し、それぞれ一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合した。

【0036】以上の方法により、合計36種類の正極活物質を合成した。以後、正極板の製造法を説明する。

【0037】正極板は、まず正極活物質である $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤5重量部を混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストを厚さ0.020mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後厚み0.130mm、幅35mm、長さ270mmの正極板5を作成した。

【0038】そして正極板と負極板を、セパレータを介して渦巻き状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。

【0039】電解液には炭酸エチレンと炭酸エチルメチルの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/1の割合で溶解したものをを用いて極板群4に注入した後、電池を密閉し、試験電池とした。

【0040】（表1）に本実施例1で試作した各正極活物質に該当する試験電池番号を表記した。

【0041】

【表1】

7 粉 碎 物 、 混 合 重 量 比	8 L i N i C r O ₂ 二 次 粒 子 径 (μ m)					
	0 . 5	2 . 5	5 . 0	1 0	2 0	3 0
0	1	7	1 3	1 9	2 5	3 1
5	2	8	1 4	2 0	2 6	3 2
2 0	3	9	1 5	2 1	2 7	3 3
5 0	4	1 0	1 6	2 2	2 8	3 4
7 0	5	1 1	1 7	2 3	2 9	3 5
1 0 0	6	1 2	1 8	2 4	3 0	3 6

【0042】

【実施例2】第2実施例として、ニッケルマンガン複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケルと硫酸マンガン、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケルマンガン複合水酸化物を生成した。

【0043】得られたニッケルマンガン複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は5.0μmであった。

【0044】得られたニッケルマンガン複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において700℃で10時間焼成してLiNi_{0.85}Mn_{0.15}O₂を合成した。

【0045】合成されたリチウム複合ニッケルマンガン酸化物は、SEM観察における定方向径が0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ5.2μmの球状の二次粒子が得られた。

【0046】以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケルマンガン酸化物を重量比率で20%分だけ抽出し、一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例2における電池を電池37とした。

【0047】

【実施例3】第3実施例として、ニッケルクロム複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケルと硫酸クロム、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケルクロム複合水酸化物を生成した。

【0048】得られたニッケルクロム複合水酸化物

20*は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は5.0μmであった。

【0049】得られたニッケルクロム複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において700℃で10時間焼成してLiNi_{0.85}Cr_{0.15}O₂を合成した。

【0050】合成されたリチウム複合ニッケルクロム酸化物は、SEM観察における定方向径が0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ5.4μmの球状の二次粒子が得られた。

【0051】以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケルクロム酸化物を重量比率で20%分だけ抽出し、一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例3における電池を電池38とした。

【0052】

【実施例4】第4実施例として、ニッケル鉄複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケルと硫酸鉄、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケル鉄複合水酸化物を生成した。

【0053】得られたニッケル鉄複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は5.0μmであった。

【0054】得られたニッケル鉄複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において700℃で

10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0055】合成されたりチウム複合ニッケル-鉄酸化物は、SEM観察における定方向径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ $4.9 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が得られた。

【0056】以上の合成方法によって得られたりチウム複合ニッケル-鉄酸化物を重量比率で20%分だけ抽出し、一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉砕物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例4における電池を電池39とした。

【0057】

【実施例5】第5実施例として、ニッケル-バナジウム複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケルと硫酸バナジウム、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケル-バナジウム複合水酸化物を生成した。

【0058】得られたニッケル-バナジウム複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は $4.8 \mu\text{m}$ であった。

【0059】得られたニッケル-バナジウム複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において 700°C で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{V}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0060】合成されたりチウム複合ニッケル-バナジウム酸化物は、SEM観察における定方向径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ $5.5 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が得られた。

【0061】以上の合成方法によって得られたりチウム複合ニッケル-バナジウム酸化物を重量比率で20%分だけ抽出し、一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉砕物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例5における電池を電池40とした。

【0062】

【実施例6】第6実施例として、ニッケル-アルミニウム複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケルと硫酸アルミニウム、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケル-アルミニウム複合水酸化物を生成した。

【0063】得られたニッケル-アルミニウム複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は $4.3 \mu\text{m}$ であった。

【0064】得られたニッケル-アルミニウム複合水酸

化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において 700°C で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0065】合成されたりチウム複合ニッケル-アルミニウム酸化物は、SEM観察における定方向径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ $4.4 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が得られた。

【0066】以上の合成方法によって得られたりチウム複合ニッケル-アルミニウム酸化物を重量比率で20%分だけ抽出し、一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉砕物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例6における電池を電池41とした。

【0067】

【実施例7】第7実施例として、ニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を製造する塩水溶液として硫酸ニッケル、硫酸コバルト、硫酸マンガン、水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例1と同様にニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を生成した。

【0068】得られたニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物は、SEM写真より定方向径の測定を行った結果、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であり、二次粒子の定方向径は $5.7 \mu\text{m}$ であった。

【0069】得られたニッケル-コバルト-マンガン複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において 700°C で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。

【0070】合成されたりチウム複合ニッケル-コバルト-マンガン酸化物は、SEM観察における定方向径が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ $6.3 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子が得られた。

【0071】以上の合成方法によって得られたりチウム複合ニッケル-コバルト-マンガン酸化物それぞれを重量比率で0、5、20、50、70、100%分だけ抽出し、それぞれ一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉砕物と混合し正極活物質とし、実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例7における電池をそれぞれ42、43、44、45、46、47とした。

【0072】

【実施例8】実施例1と同様の方法でSEM観察における定方向径が $5.1 \mu\text{m}$ のニッケル-コバルト複合水酸化物を生成し、それぞれを重量比率で0、5、20、50、70、100%分だけ抽出し、それぞれ一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉砕物と混合した。

【0073】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において70

0℃で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0074】合成されたりチウム複合ニッケルコバルト酸化物は、SEM観察における定方向径が0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径が6.04μmの球状の二次粒子と0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子との混合物として得られ、原料であるニッケルコバルト複合水酸化物の形状をほぼ維持しており、合成時にリチウムがニッケルコバルト複合水酸化物の形状を変えることなく内部に拡散し、反応が進行している事が確認できた。

【0075】このようにして得られたリチウム複合ニッケルコバルト酸化物をそれぞれ正極活物質として用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。

【0076】上記実施例8における電池をそれぞれ48, 49, 50, 51, 52, 53とした。

【0077】

【実施例9】実施例1と同様の方法でSEM観察における定方向径が5.1μmのニッケルコバルト複合水酸化物を生成し、水酸化リチウムと混合し、酸化雰囲気下において700℃で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ を合成した。

【0078】合成されたりチウム複合ニッケルコバルト酸化物は、SEM観察における定方向径が0.1～2μmの範囲にある微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径が6.04μmの球状の二次粒子が得られた。

【0079】このようにして得られたリチウム複合ニッケルコバルト酸化物を正極活物質として実施例1と同様に $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッソ樹脂系結着剤5重量部を混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストを厚さ0.020mmのアルミ箔の両面に乾燥後の厚みが0.4mmになるように塗着し、乾燥後ローラプレスによって厚みが0.130mmになるまで圧延を繰り返した。

【0080】得られた極板の正極活物質はローラプレスによって二次粒子のほぼ10%が一次粒子に粉碎され、二次粒子間の空隙に充填されていることが確認された。

【0081】得られた正極板を用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。上記実施例9における電池を電池54とした。

【0082】

【比較例1】比較例1として、定方向径(Feret diameter)が5μmの微小な結晶粒子が多数集合してなる二次粒子の定方向径が15μmのニッケルコバルト複合水酸化物を原材料として実施例1と同様にリチウム複合ニッケルコバルト酸化物を合成した。得られた化合物の化学組成は $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であった。

【0083】合成されたりチウム複合ニッケルコバル

ト酸化物は、SEM観察における定方向径が5.2μmの微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ17μmの球状の二次粒子として得られた。

【0084】以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケルコバルト酸化物それぞれを重量比率で20%分だけ抽出し、それぞれ一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合した。

【0085】上記の方法で得られた活物質を用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。上記比較例1における電池を電池55とした。

【0086】

【比較例2】比較例2として、粒子の形状が塊状であるニッケルコバルト複合水酸化物を原材料として実施例1と同様にリチウム複合ニッケルコバルト酸化物を合成した。得られたニッケルコバルト複合水酸化物の化学組成は $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であった。

【0087】合成されたりチウム複合ニッケルコバルト酸化物は、SEM観察における定方向径が16μmの塊状の粒子として得られた。

【0088】重量比率で20%分だけ抽出し、それぞれボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合した。

【0089】上記の方法で得られた以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケルコバルト酸化物を正極活物質として用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。

【0090】上記比較例2における電池を電池56とした。

【0091】

【比較例3】比較例3として、定方向径(Feret diameter)が1μmの微小な結晶粒子が多数集合してなる二次粒子の定方向径が15μmの球状水酸化ニッケルを原材料として実施例1と同様にリチウム複合ニッケル酸化物を合成した。得られたリチウム複合ニッケル酸化物の化学組成は LiNiO_2 であった。

【0092】合成されたりチウム複合ニッケル酸化物は、SEM観察における定方向径が1.2μmの微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径がそれぞれ16μmの球状の二次粒子として得られた。

【0093】以上の合成方法によって得られたリチウム複合ニッケル酸化物それぞれを重量比率で20%分だけ抽出し、それぞれ一次粒子になるまでボールミルで粉碎した後、未粉碎物と混合した。

【0094】上記の方法で得られた活物質を用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。上記比較例1における電池を電池57とした。

【0095】このようにして作成した電池1～57を20℃、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5V、500mAで充放電を繰り返し行い、サイクル充放電試験を行った。

【0096】本発明の実施例および比較例の電池のサイ

クル試験結果を表2～6に示す。尚、電池1～57はそれぞれ30個組み立てて試験を行い、(表2)～(表6)には平均値を示した。

*

電池	置換 元素量	一次 粒子径 (μm)	二次 粒子径 (μm)	二次 粒子状 形	微粉 混合 比率 (%)	放電容量(mAh)	
						5サイクル	500サイクル
1	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	0	385	356
2	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	5	442	416
3	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	20	450	426
4	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	50	420	396
5	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	70	405	396
6	Co 15%	0.1～2	0.51	球状	100	395	326
7	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	0	502	486
8	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	5	596	556
9	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	20	605	576
10	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	50	590	556
11	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	70	550	487
12	Co 15%	0.1～2	2.53	球状	100	405	377
13	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	0	531	506
14	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	5	605	566
15	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	20	620	586
16	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	50	595	551
17	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	70	535	456
18	Co 15%	0.1～2	5.04	球状	100	445	361
19	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	0	495	466
20	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	5	608	564
21	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	20	618	579
22	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	50	601	561
23	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	70	542	447
24	Co 15%	0.1～2	10.1	球状	100	437	352
25	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	0	493	406
26	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	5	592	494
27	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	20	602	509
28	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	50	595	482
29	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	70	535	408
30	Co 15%	0.1～2	20.7	球状	100	478	384
31	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	0	496	386
32	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	5	565	383
33	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	20	588	396
34	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	50	544	341
35	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	70	475	314
36	Co 15%	0.1～2	30.5	球状	100	424	296

【0098】

※ ※【表3】

電池	置換 元素量	一次 粒子径 (μm)	二次 粒子径 (μm)	二次 粒子状 形	微粉 混合 比率 (%)	放電容量(mAh)	
						5サイクル	500サイクル
37	Mn 15%	0.1～2	5.3	球状	20	602	554
38	Cr 15%	0.1～2	5.4	球状	20	605	562
39	Fe 15%	0.1～2	4.9	球状	20	628	584
40	V 15%	0.1～2	5.6	球状	20	592	555
41	Al 15%	0.1～2	4.4	球状	20	572	554

【0099】

★ ★【表4】

15

16

電池	置換元素量	一次粒子径 (μm)	二次粒子径 (μm)	二次粒子形状	微粉混合比率 (%)	放電容量 (mAh)	
						5サイクル	500サイクル
4 2	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	0	532	504
4 3	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	5	583	552
4 4	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	20	605	555
4 5	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	50	596	557
4 6	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	70	537	455
4 7	Co 10%	0.1~2	6.3	球状	100	448	360

【0100】

* * 【表5】

電池	置換元素量	一次粒子径 (μm)	二次粒子径 (μm)	二次粒子形状	微粉混合比率 (%)	放電容量 (mAh)	
						5サイクル	500サイクル
4 8	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	0	526	502
4 9	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	5	611	571
5 0	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	20	622	592
5 1	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	50	594	560
5 2	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	70	527	447
5 3	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	100	431	355
5 4	Co 15%	0.1~2	6.04	球状	10	634	588

【0101】

* * 【表6】

電池	置換元素量	一次粒子径 (μm)	二次粒子径 (μm)	二次粒子形状	微粉混合比率 (%)	放電容量 (mAh)	
						5サイクル	500サイクル
5 5	Co 15%	5.0	15.0	球状	20	458	426
5 6	Co 15%	16.0		塊状	20	376	286
5 7	Ni 100%	1.0	6.0	球状	20	633	216

【0102】実施例1の試験結果(表2)より、二次粒子径が $2\mu\text{m}$ よりも小さい活物質を用いた場合(電池1~6)、粉碎によって得られた微小結晶粒子を添加することで若干の放電容量の向上が認められるものの、放電容量が全て500mAh以下と小さく好ましくない。

【0103】これは、二次粒子の粒径が $2\mu\text{m}$ 以下と小さく、添加されている微小結晶粒子と差がないため粒子間の空隙を充填する効果がほとんど得られなかったためである。

【0104】これに対し、二次粒子径が $2\mu\text{m}$ 以上の電池7~30では粉碎によって得られた微小結晶粒子を添加することによって、二次粒子間の空隙が活物質で充填され、更に電子伝導経路も確保されるため、500mAの高率放電においても550mAh以上の大きい放電容量が得られた。

【0105】また、粒子間の空隙が少ないために、充放電サイクルにともない活物質が微細化しても伝導経路がある程度保持されるため、良好なサイクル特性が得られた。

【0106】しかし、二次粒子径が $30\mu\text{m}$ と大きい場合(電池31~36)、初期では大きな放電容量が確保されるが、充放電サイクルにともない、二次粒子が破壊

★され、活物質が電極から脱落し、放電容量は著しく減少した。

【0107】このように、二次粒子の粒径はSEM観察における定方向径 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0108】実施例1で示された同様の効果がNiの一部をMn、Cr、Fe、V、Alで置換した実施例2~6の場合(電池37~41)でも得られ、高容量で良好なサイクル特性が得られた。

【0109】Niの一部を1種類以上の金属(例えば実施例7ではCo、Mn)で置換しても、本発明の範囲にある電池43、44、45では高容量で良好なサイクル特性が実現できる。

【0110】本実施例では、CoとMnの組み合わせの場合のみを示したが、Co、Mn、Cr、Fe、V、Alの組み合わせであればどの組み合わせでも同様の特性が得られることが確認された。また、3種類以上の金属を組み合わせても同様の効果が得られた。

【0111】また、実施例8の電池49、50、51で示したように、本発明の効果はあらかじめ原料であるニッケル水酸化物の一部を粉碎した後、未粉碎物と混合し、その後リチウム塩と混合し、リチウム複合酸化物を合成した場合においても全く同様の効果が得られる。

【0112】本発明において二次粒子の粉碎方法としてボールミルを用いたが、一般的に適用される粉碎機（例えばペブルミル、振動ミル、ジェットミル等）を用いても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【0113】また、実施例9で示したようにあらかじめ集電体上に活物質を構成した後に、ローラプレスで圧延することによって二次粒子を粉碎しても電池54で示したように同様の効果が得られた。

【0114】これに対し、比較例1で示した電池55のように、一次粒子径が $5\mu\text{m}$ と大きいものは、二次粒子と混合しても空隙を充填する効果がほとんど得られないため初期の放電容量が著しく低下する。

【0115】このため、一次粒子径は $2\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。また、塊状の粒子を用いた場合、そのままでは充填性が低く、またこの塊状粒子を更に粉碎した場合は比較例2の電池56のように極端に放電容量が低下した。これは粉碎によって破壊された粒子界面の結晶構造が破壊され、リチウムイオンの移動が阻害されることが原因として考えられた。

【0116】このように、正極活物質は微小な結晶粒子が多数集合してなる定方向径(Feret diameter)が $2\sim 20\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子であり、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0117】また、置換金属を用いない LiNiO_2 单相の場合、比較例3の電池57のように初期の容量は大きいものの、極端なサイクル劣化が認められた。

【0118】これは充放電にともない結晶構造が変化し、可逆性が失われた物と考えられる。

【0119】このように本発明で示した通り、 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのいずれか1種類以上、 $x:1>x\geq 0.5$) を正極活物質とし、該正極活物質はSEM観察における定方向径(Feret diameter)が $0.1\sim 2\mu\text{m}$ の範囲にある微小な結晶粒子と、微小結晶粒子が多数集合してなる定方向径(Feret diameter)が $2\sim 20\mu\text{m}$ の範囲にある二次粒子の混合物である場合にのみこのような高容量でサイクル特性の良好な電池が実現できる。

【0120】本発明において置換金属を添加する塩として硫酸塩を用いたが、他に硝酸塩や塩化物、酢酸塩等でも同様の効果が得られる。

【0121】また、水酸化物を析出させるアルカリ源として水酸化ナトリウムを用いたが、水酸化リチウム、水酸化カリウムを用いても同様の効果が得られる。

【0122】上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても同様の効果が得られる。

【0123】更に、上記実施例において負極には炭素質材料を用いたが、本発明における効果は正極板において作用するため、リチウム金属や、リチウム合金、 Fe_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 等の酸化物など、他の負極材料を用いても同様の効果が得られる。

【0124】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用したか、他のリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0125】さらに、上記実施例では炭酸エチレンと炭酸エチルメチルの混合溶媒を用いたが、他の非水溶媒例えば、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルなどの非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0126】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明では $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (MはCo、Mn、Cr、Fe、V、Alのうちから選ばれる1種類以上であり、 $x:1>x\geq 0.5$) を正極活物質とし、この活物質の微小結晶粒子とこれらが多数集合した二次粒子の粒径と粒子形状を規定し、これらを混合状態で用いた正極板を用いることにより、高容量でサイクル特性が優れた非水電解液二次電池を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

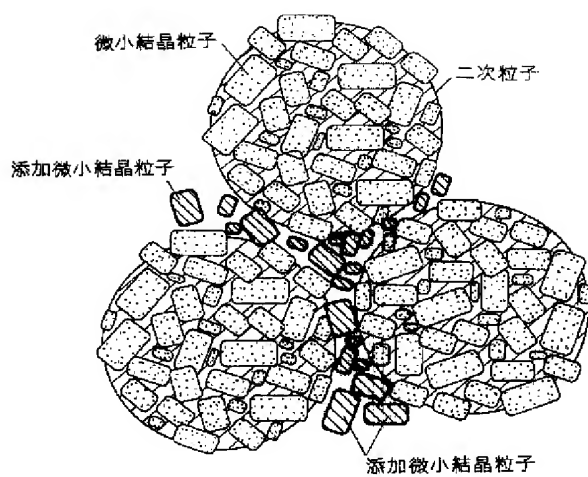
【図1】本発明の概念図

【図2】円筒型電池の縦断面図

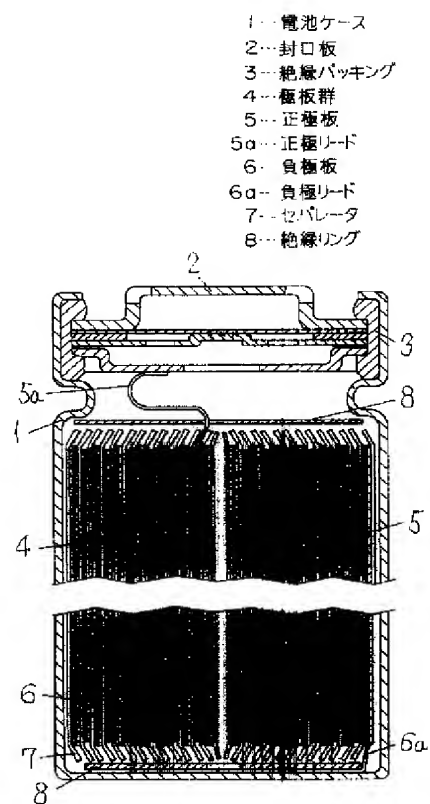
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP409129230A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09129230 A
TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY
AND MANUFACTURE OF POSITIVE
ACTIVE MATERIAL
PUBN-DATE: May 16, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, SHOICHIRO	
YAMAURA, JUNICHI	
KOBAYASHI, SHIGEO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP07282773
APPL-DATE: October 31, 1995

INT-CL (IPC): H01M004/58 , H01M004/02 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with high capacity, high cycle characteristic, and excellent high rate discharge characteristic by specifying particle size, particle shape, and filling method of a specific positive active material.

SOLUTION: The figure shows a longitudinal cross section of a cylindrical nonaqueous electrolyte battery. An electrode plate group 4, a positive plate 5, and a negative plate 6 are spirally wound through a separator 7 plural times, then housed

in a battery case 1 made of a stainless steel plate resistant to an organic electrolyte. A positive aluminum lead 5a drawn out from the positive plate 5 is connected to a sealing plate 2, and a negative nickel lead 6a drawn out from the negative plate 6 is connected to the bottom of the battery case 1. The negative plate 6 is formed with paste prepared by mixing heat treated coke with a mixed solution. A positive active material of the positive plate 5 is prepared in such a way that a sodium hydroxide solution is added to nickel sulfate and cobalt sulfate to form a nickel cobalt complex oxide having specified particle size and shape of fine crystal particles, then the composite oxide is mixed with sodium hydroxide, then crushed with a ball mill to primary particles.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO